

金属有机骨架纳米颗粒对辐照环境下环氧树脂热稳定性及力学性能的增强效应

刘娅铷¹ 于荣荣¹ 刘胜凯¹ 刘思琦¹ 尹跃¹ 王维² 徐志伟^{1,2}

¹(天津工业大学纺织科学与工程学院 天津 300387)

²(天津工业大学绍兴柯桥研究院 绍兴 312030)

摘要 环氧树脂广泛应用于航空航天、放射医疗及高能粒子加速器等领域。然而, 在 高能辐射环境下, 环氧树脂的物理化学性能易发生显著退化, 导致其使用寿命降低。本研究采用金属有机框架 (MOFs) 纳米颗粒对环氧树脂进行改性, 并通过拉伸剪切、纳米压痕、傅里叶变换红外光谱等手段与添加二硫化钨 (WS₂)、碳纳米管 (CNTs) 的环氧树脂以及未改性环氧树脂的辐照前后的力学热学性能进行对比。实验结果表明, 与 WS₂、CNTs 改性树脂及未改性环氧树脂相比, MOFs 改性的环氧树脂表现出最优的抗辐射性能。经 MOFs 改性后, 环氧树脂的拉伸强度提高了 13.57%, 玻璃化转变温度提升了 6.0%, 且辐照后氧化层厚度减少了 44.95%。基于上述结果, MOFs 可依托其结构特性作为有效的环氧树脂抗辐射增强材料。本研究为提升环氧树脂在 γ 辐照环境中的长期服役性能提供了新的研究思路。

关键词 金属有机骨架, 环氧树脂, 纳米颗粒, 辐射损伤

中图分类号 TL71

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0018

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0018

引用该文:

刘娅铷, 于荣荣, 刘胜凯, 等. 金属有机骨架纳米颗粒对辐照环境下环氧树脂热稳定性及力学性能的增强效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(2): 021509. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0018.

LIU Yaru, YU Rongrong, LIU Shengkai, *et al.* Enhancement of thermal stability and mechanical properties of epoxy resin by metal-organic framework nanoparticles in irradiation environment[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021509. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0018.



基金资助: 国家自然科学基金 (12575371)

第一作者: 刘娅铷, 女, 2002 年 03 月出生, 2024 年于西安工程大学获得学士学位, 现在是天津工业大学硕士研究生, 主要从事环氧树脂抗辐射改性方面的工作

通信作者: 于荣荣, 助理研究员, yurongrong@tiangong.edu.cn; 徐志伟, 教授, xuzhiwei@tiangong.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-01-28; 修回 2026-03-03

Supported by National Natural Science Foundation of China (12575371)

First author: LIU Yaru (female) was born in March 2002, and obtained a bachelor's degree from Xi'an Polytechnic University in 2024. Now she is a graduate student at Tiangong University, majoring in the anti-radiation modification of epoxy resins

Corresponding author: YU Rongrong, assistant professor, E-mail: yurongrong@tiangong.edu.cn; XU Zhiwei, professor, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn.

Received 28 January 2026; accepted 03 March 2026

Enhancement of thermal stability and mechanical properties of epoxy resin by metal-organic framework nanoparticles in irradiation environment

LIU Yaru¹ YU Rongrong¹ LIU Shengkai¹ LIU Siqi¹ YIN Yue¹ WANG Wei² XU Zhiwei^{1,2}

¹(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

²(Shaoxing Keqiao Research Institute, Tiangong University, Shaoxing 312030, China)

ABSTRACT Epoxy resins are widely used in aerospace, radiological medicine, and high-energy particle accelerators. However, under high-energy radiation conditions, the physical and chemical properties of epoxy resins are prone to significant degradation, leading to reduced service life. In this study, metal-organic framework (MOFs) nanoparticles were employed to modify epoxy resins. The mechanical and thermal properties of the modified epoxy resins were compared with those of epoxy resins modified with tungsten disulfide and carbon nanotubes (CNTs), as well as unmodified epoxy resins, before and after irradiation, using tensile shear, nanoindentation, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The experimental results demonstrated that MOFs-modified epoxy resins exhibited the best radiation resistance compared to those modified with WS₂, CNTs, and unmodified epoxy resins. After MOFs modification, the tensile strength of epoxy resins increased by 13.57%, the glass transition temperature rose by 6.0%, and the thickness of the oxide layer decreased by 44.95% after irradiation. Based on these findings, MOFs can serve as effective radiation-resistant reinforcement materials for epoxy resins due to their structural characteristics. This study provides new insights for improving the long-term service performance of epoxy resins in γ -ray irradiation environments.

KEYWORDS Metal-organic framework, Epoxy resin, Nanomaterials, Radiation damage

CLC TL71

环氧树脂是一类由环氧化合物和固化剂（硬化剂）交联形成的热固性聚合物，具有优异的力学性能、化学稳定性^[1]和电气绝缘性能。环氧树脂凭借附着力强、耐腐蚀、绝缘性好、固化收缩小、力学性能优异且成本较低、易加工成型等特点，被广泛应用于多个领域：在航空航天、汽车、船舶用作结构复合材料与黏结剂；在电子电器领域作为封装、灌装与绝缘材料；在核电、放射医疗和高能加速器场景中，可作为耐辐射涂层、灌封材料与复合材料基体^[2-4]。然而，随着材料科学的不断发展，环氧树脂也面临着一些挑战，例如在核辐射、太空粒子等高能辐射环境下，其网络结构易发生不可逆损伤，导致性能急剧退化，威胁长期服役可靠性。但是目前对环氧树脂的辐致损伤机理的研究较少，目前普遍认为辐射损伤的本质是高能粒子或光子与聚合物材料发生相互作用，将能量传递给分子，引发一系列初级和次级化学反应^[5]。对于环氧树脂，这些反应主要沿着两个相互竞争的路径进行：辐射交联和辐射裂解^[6-7]。为了提升环氧树脂的抗辐射性能、延长其

使用寿命，研究人员进行了大量的研究，植入纳米粒子是目前最简单且高效的方法之一，植入的纳米颗粒主要有二硫化钨（WS₂）、碳纳米管（CNTs）、石墨烯等，Haba等^[8]将富勒烯结构的WS₂（IF-WS₂）纳米颗粒（部分表面经硅烷基团功能化处理）分散于环氧树脂中作为增韧剂，纳米颗粒表面诱发的二次裂纹使断裂表面积增加因此断裂韧性显著提升。Chai等^[9]用官能团修饰了CNTs表面，提升了碳纳米管与环氧树脂之间的界面粘附力和界面处的交联程度，因此提升了环氧树脂的界面性能。Li等^[10]利用4, 4'-氧二苯胺（MGO）与环氧树脂之间的强界面结合，采用共价接枝反应制备了MGO改性的氧化石墨烯使环氧树脂复合材料的拉伸强度、弹性模量、弯曲强度、弯曲模量及硬度均显著提升。刘义^[11]将CNTs、MXene、石墨向氮化碳、MOFs（ZIF-8）添加到环氧树脂中并通过树脂传递模模塑（Resin transfer moulding, RTM）制备的改性树脂弯曲强度和表面硬度比原树脂均得到提升，但是这些纳米颗粒改性后的环氧树脂复合材料大多存在性能提升效果

有限等诸多问题,并且对于不同纳米颗粒抗辐照效果及机理的对比分析研究较少,因此选择新型的纳米颗粒对环氧树脂进行改性、对比不同纳米颗粒抗辐照效果及机理具有必要性。

在抗辐射领域,MOFs能够发挥作用,关键在于其所含金属离子具有高配位数和强配位键的特性^[12]。例如,Zr⁴⁺、Hf⁴⁺、Th⁴⁺以及Al³⁺等离子能形成坚固的金属-氧簇(如Zr₆簇),构成稳定的刚性骨架。MOFs配体的化学稳定性和几何结构也是其抗辐射侵蚀的关键因素^[13],简单的苯环配体通常比复杂杂环更稳定。引入高密度、适当极性的官能团(如-OH, -COOH)并使其在空间中紧密排列,可以为金属簇提供“屏障”效果^[14],在此之外,强节点与合理配体相结合,使MOFs框架能更有效地耗散辐射能量,避免结构崩塌,有时甚至能观察到辐照后的局部结构自修复现象^[15-16]。王帅等^[17]的研究表明,MOFs(UIO-66-OH)纳米颗粒因其高酚羟基含量和多孔结构,引入复合材料后,能使环氧树脂在辐照下产生的过氧自由基相对浓度显著降低,这证明了MOFs能够有效清除辐照产生的自由基。因此MOFs是提升环氧树脂抗辐射性能的理想材料,然而其发挥保护作用的具体机制仍有待深入研究。

本研究将MOFs、WS₂、CNTs纳米颗粒添加进环氧树脂用于辐射改性,采用⁶⁰Co γ辐照1 000 kGy模拟长时间处于辐照环境的环氧树脂的辐射损伤过程,并进行力学热学等性能测试,对比WS₂改性环氧树脂(WS₂/EP)、CNTs改性环氧树脂(CNTs/EP)、MOFs改性环氧树脂(MOFs/EP)、未改性环氧树脂(EP)的性能变化,通过电子顺磁共振波谱仪(EPR)、纳米压痕、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等手段探究了其抗辐射机理。

1 实验方法

1.1 ZIF-8纳米颗粒制备

采用共沉淀法合成MOFs纳米颗粒^[18],将六水合硝酸锌与2-甲基咪唑按1:6的物质的量比分别称量后,溶于适量甲醇溶液中,超声处理30 min,静置析出沉淀。对沉淀进行离心分离,并重复用甲醇洗涤三次。随后将所得产物置于烘箱中干燥,研磨后得到纳米颗粒。

1.2 CNTs功能化处理

采用体积比为3:1的浓硫酸(H₂SO₄)与浓硝酸(HNO₃)混合酸作为氧化体系^[19],在70℃条件下对直径为50~100 nm、长度为10~30 μm的CNTs纳米材料进行持续搅拌处理8 h,以去除杂质并在其表面引入羧基等官能团。处理完成后,使用孔径0.45 μm、直径50 mm的滤膜进行抽滤,所得固体经干燥后获得纯化产物。

1.3 MOFs、WS₂、CNTs环氧树脂复合材料制备

采用溶剂挥发法^[20]将§1.1制备的MOFs纳米颗粒、§1.2功能化处理后的CNTs纳米颗粒、平均粒径为100 nm的WS₂纳米颗粒分别分散于环氧树脂基体中。首先,称取环氧树脂,并以质量分数0.5%称取纳米颗粒。将纳米颗粒置于适量丙酮介质中,确保丙酮液面完全浸没粉体;随后在常温条件下,采用100 W功率超声分散处理20 min,以有效破除纳米颗粒间的团聚体^[21],获得均匀分散的纳米颗粒/丙酮悬浮液。随后,将该悬浮液与环氧树脂混合,超声分散后进行磁力搅拌,直至丙酮完全挥发。接着,按树脂体系所需比例加入固化剂,继续磁力搅拌以确保残余丙酮充分挥发,得到纳米颗粒/树脂复合溶液。最后,将树脂与固化剂混合均匀,70℃环境下固化8 h。

1.4 辐照

本实验选用⁶⁰Co γ辐照,该辐照由天津金鹏源辐照有限公司提供,在空气中、室温下以25 kGy/h的剂量率辐照40 h,总剂量达到1 000 kGy。

2 测试手段

使用扫描电子显微镜(SEM)^[22]表征纳米颗粒的粒径、形貌等,二次电子像分辨率为0.7 nm@15 kV,模式为减速模式,加速电压为500 V~30 kV,束流大小最大20 nA。通过万能强力机(Instron 5569)表征辐照前后树脂材料的拉伸及拉伸剪切力学性能,根据GB/T 2567—2021^[23],拉伸测试夹距为20 mm,拉伸速度为1 mm/min。根据GB/T 7124—2008^[24],拉伸剪切测试胶层厚度2 mm,黏接面长度为12.5 mm,拉伸速度为4 mm/min,每组样本平均测试5次后取平均,以确保数据的可靠性。使用差示扫描量热仪(德国驰

耐DSC200F3)测试材料的玻璃转化温度,根据GB/T 19466.2—2004^[25],样品以10℃的升温速率从室温升至200℃,退火后取第二次测试结果。通过纳米压痕测试(布鲁克Hysitron TI 980)辐照前后树脂材料的模量及辐照后树脂的氧化层厚度,根据JB/T 12721—2016^[26],在稳固的基础上水平度为0.2/1 000,压头压入试样的最大轴向试验力为1 N,压痕深度500 nm。使用台式电子顺磁共振波谱仪(国仪量子EPR200M)测试辐照前后树脂材料的自由基含量,根据JY/T 005—1996^[27],调制频率为100 kHz,调制幅度为1.3 GHz,扫频宽度为40 GHz。采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50)分析材料辐照前后的化学键变化,根据GB/T 6040—2019^[28],分辨率为2 cm⁻¹,扫描次数32次,波长范围为500~3 500 cm⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 纳米颗粒粒径及形状表征

WS₂、CNTs和MOFs纳米颗粒的扫描电子显微镜(SEM)图像如图1(a~c)所示。其中,CNTs呈管状形貌,平均管径为100 nm;WS₂纳米颗粒为层状结构,粒径在80~120 nm,平均粒径100 nm;MOFs纳米颗粒则呈现规整的菱形十二面体形貌,粒径在100~150 nm,平均粒径110 nm。图1(d~f)分别展示了相应纳米颗粒改性环氧树脂断面的SEM形貌。从图中可见,纳米颗粒在树脂基体中分散均匀,无明显团聚现象,表明在0.5%的添加量下,采用溶剂挥发法可有效实现纳米颗粒在环氧树脂中的均匀分散,适用于本研究中纳米颗粒/环氧树脂复合材料的制备。

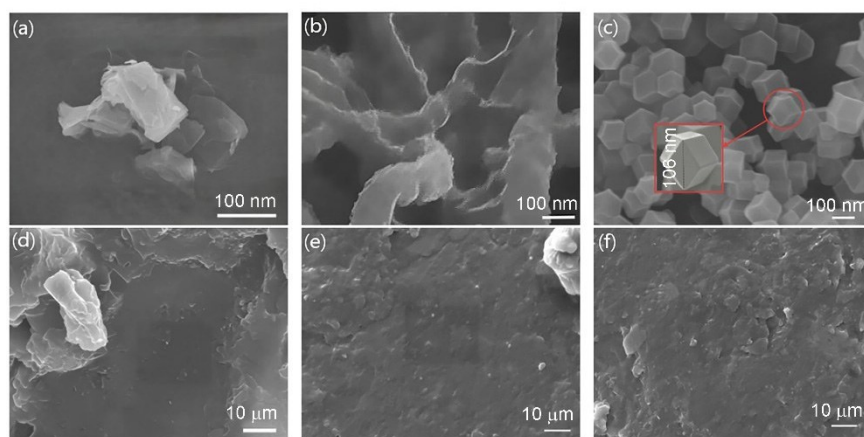


图1 纳米颗粒WS₂(a)、CNTs(b)、MOFs(c)的形貌,及WS₂/Ep(d)、CNTs/Ep(e)、MOFs/Ep(f)环氧树脂的断面形貌
Fig.1 Surface morphology of WS₂ nanoparticles (a), CNTs (b), MOFs (c), and the cross-sectional morphology of WS₂/Ep (d), CNTs/Ep (e), and MOFs/Ep (f) epoxy resin

3.2 环氧树脂及复合材料辐照前后力学性能表征

图2与图3分别展示了环氧树脂复合材料在辐照前后的拉伸性能与拉伸剪切性能测试结果。测试数据表明,经过辐照后,改性树脂的拉伸模量显著提高。与EP相比,辐照前后各纳米颗粒改性体系的拉伸强度及拉伸剪切强度均有所提升,其中MOFs/EP改性环氧树脂表现出最优的综合力学性能。具体而言,辐照前,未改性环氧树脂的拉伸强度与拉伸剪切强度分别为54.69 MPa和19.23 MPa,WS₂/EP的拉伸强度与拉伸剪切强度分别为55.66 MPa和20.13 MPa,CNTs/Ep的拉伸强度与拉伸剪切强度分别为61.15 MPa和19.78 MPa,

而MOFs改性后,相应强度分别提升至62.11 MPa和20.46 MPa。辐照后,未改性环氧树脂的拉伸强度与拉伸剪切强度分别下降至50.29 MPa和16.50 MPa,WS₂/Ep的拉伸强度与拉伸剪切强度分别下降至52.17 MPa和19.05 MPa,CNTs/Ep的拉伸强度与拉伸剪切强度分别下降至53.10 MPa和17.32 MPa,而MOFs改性环氧树脂可以达到53.33 MPa和19.99 MPa,经1 000 kGy γ射线辐照后,MOFs/EP的拉伸强度保持率为85.90%,拉伸剪切强度保持率达97.71%,其辐照后性能损失较低,显示出明显的抗辐射增强效果。环氧树脂在辐照环境下性能下降主要源于分子链断裂与交联反应,伴随新官能团与自由基的生成,以及在有氧条件下的氧化降解过程(图4)。对于纳米颗粒

的增强机制, CNTs有优异的本征力学强度^[29]和高导热性; WS₂则通过裂纹钉扎、裂纹偏转效应(Crack deflection)、界面分层及局部空腔形成等机制, 诱导基体剪切变形并耗散能量, 从而提升复合材料的强度与韧性^[30]。与之类似, MOFs同样可通过裂纹钉扎与裂纹偏转效应改善力学性能, 同

时 ZIF-8 自身具备一定的力学刚性^[31], 均匀分散后能有效阻碍裂纹扩展。此外, 环氧基团与 ZIF-8 之间形成的化学交联^[32], 增强了树脂基体的内聚力。上述物理增韧机制与化学增强作用的协同配合, 共同实现了 MOFs 改性环氧体系力学性能的综合提升。

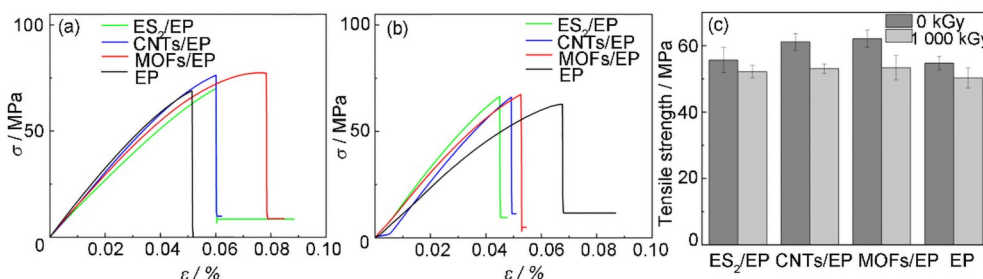


图2 未辐照(a)、辐照后(b)环氧树脂和改性环氧树脂的拉伸测试的应力-应变曲线; 辐照前后环氧树脂的拉伸强度(c) (彩色见网络版)

Fig.2 Stress-strain curves of tensile tests for unirradiated (a) and irradiated (b) epoxy resins and modified epoxy resins; tensile strength of epoxy resins before and after irradiation (c) (color online)

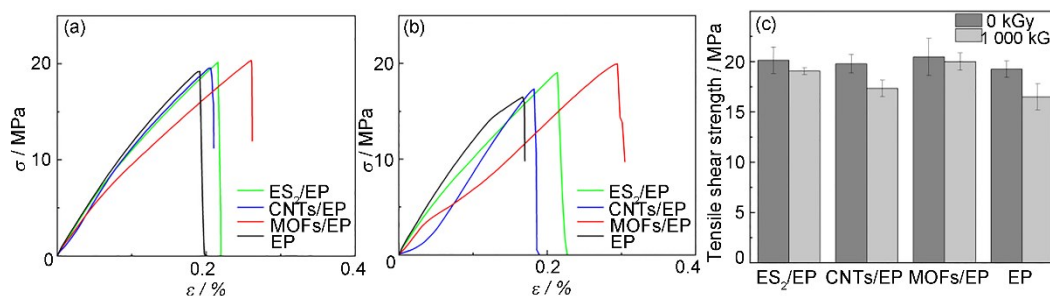


图3 未辐照(a)、辐照后(b)环氧树脂和改性环氧树脂的拉伸剪切测试的剪切应力-应变曲线; 辐照前后环氧树脂的拉伸剪切强度(c) (彩色见网络版)

Fig.3 Shear stress-strain curves of tensile shear tests for unirradiated (a) and irradiated (b) epoxy resins and modified epoxy resins; tensile shear strength of epoxy resins before and after irradiation (c) (color online)

图4展示了环氧树脂复合材料在辐照前后的纳米压痕测试结果。纳米压痕法被用于表征材料在微观尺度下的力学性能, 图4(a)为典型的加载-保持-卸载曲线。结果显示, 在相同加载条件下, MOFs和WS₂改性环氧树脂的载荷-位移曲线在初始加载阶段表现出更高的斜率, 这表明纳米颗粒的引入提升了基体的硬度和模量(E_r)。在辐射环境中, 环氧树脂表面易发生氧化反应, 从而加速其老化进程^[33-34]。辐照条件下环氧树脂内部弱键断裂产生的自由基, 可与环境中的氧气反应, 并逐渐向基体内部渗透, 最终在材料表面形成氧化层^[35]。为定量评估辐照后环氧树脂的氧化层厚度, 本研究基于氧化层力学性能随厚度变化的特征, 采用纳米压痕技术进行测试, 测试点沿由表及里的直线方向以10 μm 间隔分布, 当某深度处的模量值出现了明显的上升或下降, 该深度被定义为氧

化层的边界, 氧化层厚度即为从样品表面到该边界位置的距离。结果如图4(b~e)所示, 辐照后所有环氧树脂样品均呈现出不均匀的氧化层结构。其中, EP的氧化层厚度为218 μm , WS₂/EP为215 μm , CNTs/EP为166 μm , 而MOFs/EP仅为120 μm 。另外, 仅CNTs/EP出现氧化层模量高于内层的现象, 归因于CNTs的高导热性抑制了表层热降解, 并通过界面诱导作用促使环氧基体发生辐照诱导的过度交联与致密化, 从而赋予氧化层更高的模量。氧化层厚度测试结果说明, 纳米颗粒的引入可在辐照环境中有效阻碍氧气向环氧树脂内部的渗透, 从而延缓其氧化降解过程。该现象亦表明, 在辐照过程中, 所有可接触的氧气均在树脂表层被消耗, 导致材料内部经历无氧辐照降解, 而表层则同时承受氧化降解与辐照降解的共同作用。

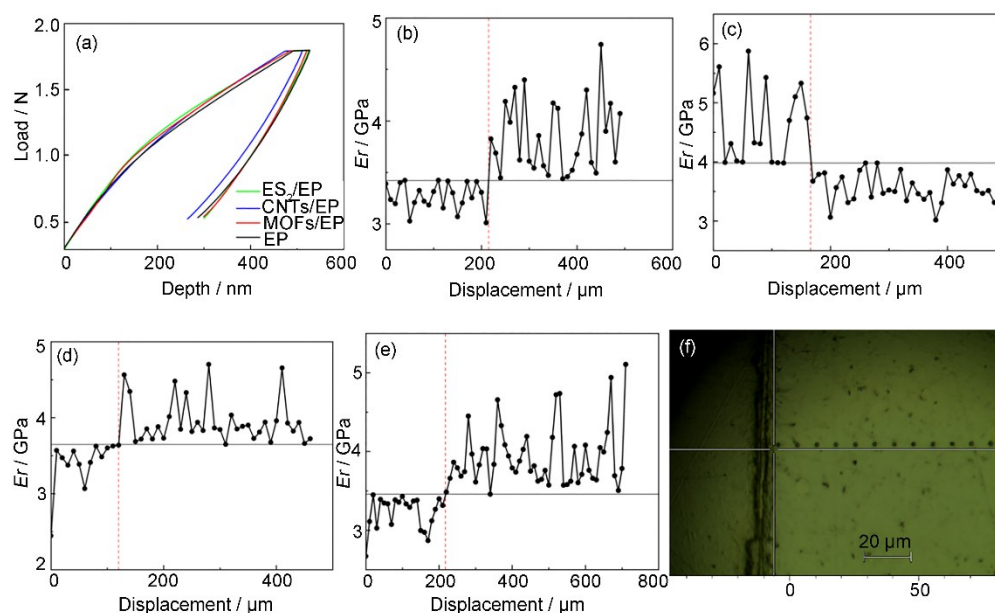


图4 在1.8 N的最大载荷下环氧树脂的载荷-位移关系(a), 1 000 kGy伽马辐照后 WS₂/EP(b)、CNTs/EP(c)、MOFs/EP(d)、EP(e)的氧化层厚度表征, (f)测试过程样品表面压痕(彩色见网络版)

Fig.4 The load-displacement relationship of epoxy resin under a maxim μm load of 1.8 N (a), characterization of oxide layer thickness for WS₂-modified epoxy resin (b), CNTs-modified epoxy resin (c), MOFs-modified epoxy resin (d), and unmodified epoxy resin (e) after 1 000 kGy gamma irradiation, and (f) test procedure: surface indentation of the sample (color online)

3.3 环氧树脂及复合材料辐照前后热学性能表征

图5展示了辐照前后环氧树脂的DSC测试结果。辐照前, 未改性环氧树脂(EP)的玻璃化转变温度(T_g)为119.75 °C, WS₂/EP为100.59 °C, CNTs/EP为123.46 °C, MOFs/EP为126.93 °C。辐照后, EP的 T_g 下降至115.9 °C, WS₂/EP升至108.9 °C, CNTs/EP降至115.1 °C, MOFs/EP为116.6 °C, 表明MOFs改性环氧树脂在辐照前后均具有最高的 T_g , 综合热性能测试结果可知, MOFs/

EP体系表现出最优的热稳定性, CNTs/EP次之, WS₂/EP相对较低。

MOFs与环氧基团之间形成较强的分子间相互作用, 限制了聚合物链段的运动^[36], 从而提高了交联密度与 T_g 。而在WS₂/EP体系中, 填料-基体界面处主要发生弱界面结合与润滑/塑化效应^[37], WS₂片层可能通过微轴承效应及层间滑移^[38]作用, 为邻近聚合物链段的旋转与平动提供更多自由体积, 降低链段运动的能垒, 导致 T_g 向低温方向移动。

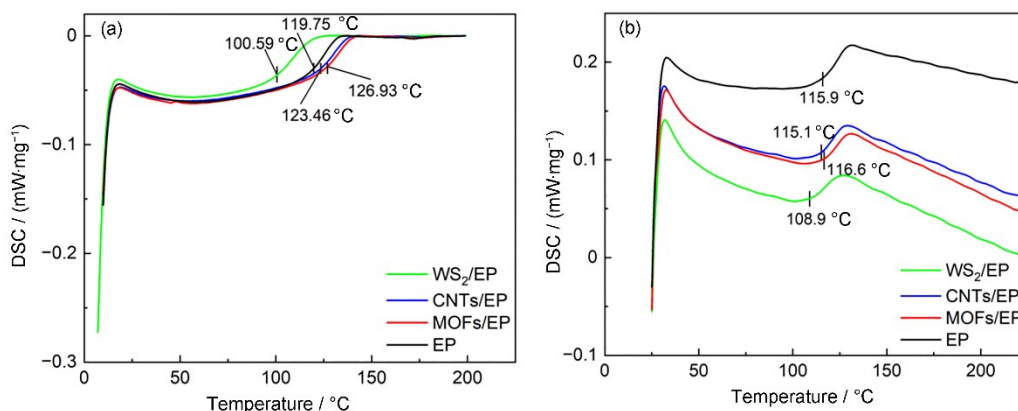


图5 环氧树脂的DSC曲线:(a)辐照前;(b)辐照后(彩色见网络版)
Fig.5 DSC curves of epoxy resin: (a) before irradiation; (b) after irradiation (color online)

3.4 辐照对环氧树脂及复合材料化学结构的影响

图6为辐照前后环氧树脂的EPR测试结果。经计算,所得 g 因子约为2.003,对应于碳中心自由基信号。辐照前,各环氧树脂体系的自由基浓度差异不显著;而辐照后,纳米颗粒改性环氧树脂的自由基浓度均明显低于未改性树脂,表明所引入的纳米颗粒均具备一定的自由基清除能力,其中CNTs对碳中心自由基的清除效果最为显著,由此可见,CNTs对环氧树脂力学性能的增强主要源于其优异的自由基清除能力。碳纳米管凭借其大 π

键体系,通过 π - π 堆积效应将自由基物理吸附并稳定在其管壁表面,从而中断链式降解反应;ZIF-8则发挥其金属有机骨架的协同作用,有机配体中的氮活性位点直接捕获自由基;而二硫化钨作为半导体材料,主要通过高能辐照下产生的电子-空穴对诱导界面电子转移,将自由基转化为稳定产物。综合图2至图5的力学与热学测试结果可知,尽管MOFs并非自由基清除能力最优的材料,但其改性后的环氧树脂在辐照前后均表现出最佳的力学与热学性能。这表明,自由基清除能力并非决定环氧树脂在辐照环境下性能稳定性的关键因素。

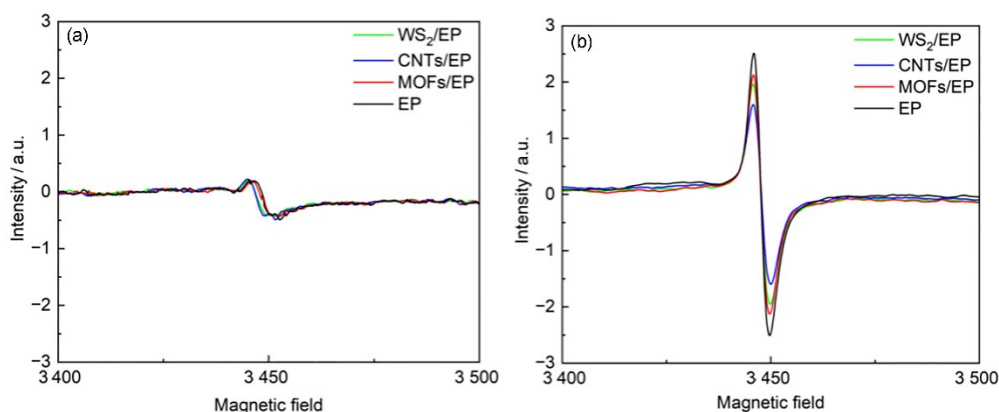


图6 环氧树脂辐照前(a)与辐照后(b)的EPR曲线(彩色见网络版)
Fig.6 EPR curves of epoxy resin before irradiation (a) and after irradiation (b) (color online)

图7为环氧树脂辐照前后的FTIR曲线, $1\,246\text{ cm}^{-1}$ 对应的是C-O的伸缩振动,各种样品在 $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 处的C-H伸缩振动峰和 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处的C-O-C伸缩振动峰的强度均有所增加,辐射交联生成了更多的羧基基团。同时辐照后树脂中在 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 处的C-N伸缩振动峰减弱,并在 $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的C $\equiv$ N伸缩振动峰,这可能是由于 γ 辐照使环氧树脂中的C-N键断裂并重排生成了少量C $\equiv$ N键。在 900 cm^{-1} 处出现的红外峰为树脂的环氧基团特征峰,辐照后 840 cm^{-1} 处波长变长,频率变低,这是辐射裂解引起的与环氧环相关的C-H面外弯曲振动。辐照后,EP、MOFs/EP、CNTs/EP在 $1\,522\text{ cm}^{-1}$ 处-CH₂-上连接的苯环中的C=C吸收峰减弱,WS₂/EP的C=C吸收峰增强,在

$1\,080\text{ cm}^{-1}$ 处的环氧骨架上的C-O-C伸缩振动峰处,WS₂/EP和CNTs/EP的吸收峰强度均表现为降低,而MOFs/EP表现为增加,这是由于辐照前ZIF-8中咪唑环的活性氮原子(-N-)已与环氧树脂的环氧基团发生了部分开环反应,形成了醚键, γ 辐照后高能射线提供的额外能量显著促进了这种环氧开环聚合^[32]。MOFs与环氧基团发生的化学开环反应可增强树脂的内聚作用,从而有助于性能改善。结合EPR测试结果进一步分析,MOFs对环氧树脂性能的影响可能并非只源于化学作用,还可以归因于ZIF-8的三维多孔网络结构有利于促进纳米颗粒在树脂基体中的均匀分散,进而提升复合材料的综合性能。

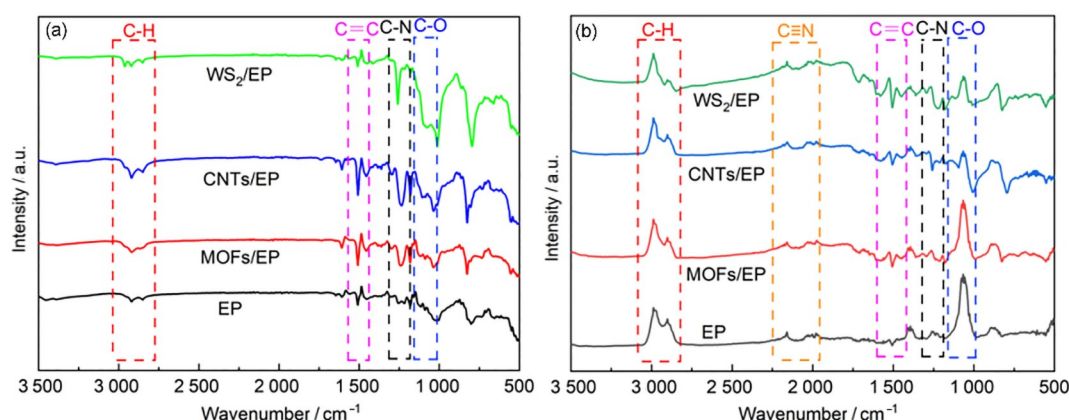


图7 环氧树脂辐照前(a)与辐照后(b)的FTIR曲线
Fig.7 FTIR spectra of epoxy resin before irradiation (a) and after irradiation (b)

4 结论

本研究系统对比了未改性环氧树脂(EP)和WS₂/EP、CNTs/EP及MOFs/EP三种复合材料在1 000 kGy γ 射线辐照前后的力学与热学性能,并对WS₂、CNTs和MOFs影响环氧树脂性能的作用机理进行了分析。主要结论如下:(1)力学性能方面,MOFs改性后,环氧树脂的拉伸强度从54.69 MPa提升至62.11 MPa,拉伸剪切强度从19.23 MPa提高至20.46 MPa。经1 000 kGy γ 射线辐照后,MOFs改性体系的拉伸强度保持率为85.90%,拉伸剪切强度保持率达97.71%。同时,辐照后材料表面氧化层厚度从未改性树脂的218 μ m降低至120 μ m。(2)热学性能方面,辐照前,MOFs改性使环氧树脂的玻璃化转变温度由119.75 $^{\circ}$ C提高至126.93 $^{\circ}$ C;辐照后,其 T_g 仍从115.9 $^{\circ}$ C提升至116.6 $^{\circ}$ C。(3)化学结构表征方面,MOFs具有一定的自由基清除能力,并且能与环氧基团发生开环反应,此外,其独特的三维多孔结构可能更有利于纳米颗粒在树脂基体中的均匀分散。综合各项测试结果,MOFs在辐照前后对环氧树脂性能的提升效果均优于WS₂与CNTs纳米颗粒,采用MOFs纳米颗粒对环氧树脂进行改性,可有效提升其在 γ 辐照环境下的综合性能与抗辐射稳定性。

作者贡献声明 刘娅铷负责材料的制备及表征、吸附实验、数据处理与分析及论文的撰写;刘胜凯参与材料表征的技术指导;徐志伟参与材料制备的技术指导;尹跃负责论文实验具体细节指导;于荣荣负责研究思路设计;王维负责实验方案制定;刘思琦负责论文整体修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- Verma C, Olasunkanmi L O, Akpan E D, *et al.* Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: a review[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, **156**: 104741. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
- 孙安苇, 杨佳, 刘艺, 等. 环氧树脂辐射损伤行为研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(2): 020102. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0067. SUN Anwei, YANG Jia, LIU Yi, *et al.* Advances in the study of radiation damage behavior of epoxy resin[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Technology*, 2025, **43**(2): 020102. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0067.
- Jin F L, Li X, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review[J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2015, **29**: 1-11. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- Paluvai N R, Mohanty S, Nayak S K. Synthesis and modifications of epoxy resins and their composites: a review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, **53**(16): 1723-1758. DOI: 10.1080/03602559.2014.919658.
- 常乐, 张衍, 刘育建, 等. 环氧树脂的 γ 射线辐照损伤机理研究[J]. *热固性树脂*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003. CHANG Le, ZHANG Yan, LIU Yujian, *et al.* Study on the γ -ray irradiation damage mechanism of epoxy resin [J]. *Thermosetting Resin*, 2016, **31**(1): 10-14. DOI: 10.13650/j.cnki.rgxs.2016.01.003.
- Zeng C J, Liu Z X, Liu L W, *et al.* Effect of prolonged isothermal exposure and thermal cycling on mechanical properties and shape recovery behavior of shape memory

- polymer composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, **194**: 108921. DOI: 10.1016/j.compositesa.2025.108921.
- 7 Bosch C, Aidukas T, Holler M, *et al.* Nondestructive X-ray tomography of brain tissue ultrastructure[J]. *Nature Methods*, 2025, **22**(12): 2631-2638. DOI: 10.1038/s41592-025-02891-0.
 - 8 Haba D, Brunner A J, Pinter G. Dispersion of fullerene-like WS₂ nanoparticles within epoxy and the resulting fracture mechanics[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, **119**: 55-61. DOI: 10.1016/j.compscitech.2015.09.013.
 - 9 Chai S Y, Liu J, Hou D S, *et al.* Molecular insights into the interfacial adhesion mechanism between carbon nanotubes and epoxy resin[J]. *RSC Advances*, 2023, **13** (44): 30915-30924.
 - 10 Li X, Yu B, Chen J, *et al.* Optimized functionalization of graphene oxide for enhanced mechanical properties in epoxy resin composites[J]. *Coatings*, 2024, **14**(5): 609.
 - 11 刘义. 纳米材料/环氧树脂复合材料抗辐射性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
LIU Yi. Research on radiation resistance of nanomaterial/epoxy resin composites[D]. Tianjin: Tiangong University, 2021.
 - 12 Gilson S E, Fairley M, Julien P, *et al.* Unprecedented radiation resistant thorium-binaphthol metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(31): 13299-13304. DOI: 10.1021/jacs.0c05272.
 - 13 Ding X F, Zhang Z J, Li X Y, *et al.* Highly radiation-resistant Al-MOF selected based on the radiation stability rules of metal-organic frameworks with ultra-high thorium ion adsorption capacity[J]. *Environmental Science: Nano*, 2024, **11**(5): 2103-2111.
 - 14 Ding X F, Xiao S T, Wang T, *et al.* Stability of metal-organic frameworks towards β -ray irradiation: role of organic groups[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, **354**: 112533. DOI: 10.1016/j.micromeso.2023.112533.
 - 15 姚年春, 何玉林, 张闽, 等. Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃包覆LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂正极材料的电化学性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2025, **54**(12): 2209-2216. DOI: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2025.0126.
YAO Nianchun, HE Yulin, ZHANG Min, *et al.* Study on the electrochemical performance of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃-coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode materials[J]. *Acta Crystallographica Sinica*, 2025, **54**(12): 2209-2216. DOI: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2025.0126.
 - 16 刘泽鹏, 蒙宇, 李林繁, 等. 金属有机框架材料(MOFs)的电子束辐射稳定性[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.
LIU Zepeng, MENG Yu, LI Linfan, *et al.* Electron beam radiation stability of metal-organic framework materials (MOFs)[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Technology*, 2024, **42**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.
 - 17 王帅. 金属有机骨架/环氧树脂复合材料抗辐射性能及机理研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2023.
WANG Shuai. Research on radiation resistance and mechanisms of metal-organic framework/epoxy resin composites[D]. Tianjin: Tiangong University, 2023.
 - 18 Wang H B, Sakthnathan S, Keyan A, *et al.* Preparation of zeolitic imidazolate framework and carbon nanofiber composites for nitrofurazone detection[J]. *Micro*, 2024, **4** (1): 14-32. DOI: 10.3390/micro4010002.
 - 19 Špitalský Z, Krontiras C A, Georga S N, *et al.* Effect of oxidation treatment of multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electrical properties of their epoxy composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, **40**(6/7): 778-783. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.03.008.
 - 20 El-Sabban H A, Deyab M A. Novel highly efficient ternary ZnO wrapped PPy-NTs/g-C₃N₄ nanocomposite as an epoxy coating for corrosion protection[J]. *Scientific Reports*, 2023, **13**: 21410. DOI: 10.1038/s41598-023-48557-9.
 - 21 Pelin G, Pelin C E. Influence of the mechanical properties of nanoparticles on epoxy resin L[J]. *Incas Bulletin*, 2025, **17**(2): 67-75. DOI: 10.13111/2066-8201.2025.17.2.7.
 - 22 Amini R, Brar S K, Cledon M, *et al.* Inter technique comparisons for nanoparticle size measurements and shape distribution[J]. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2016, **20**: B4015004. DOI: 10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000286.
 - 23 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
Fiber-Reinforced Plastics Standardization Technical Committee. Test method for properties of resin cast bodies: GB/T 2567—2021[S]. Beijing: China Standard Press, 2021.

- 24 全国胶粘剂标准化技术委员会. 胶粘剂 拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料): GB/T 7124—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National Technical Committee on Adhesives of Standardization Administration of China. Determination of tensile shear strength of adhesives (rigid material to rigid material): GB/T 7124—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- 25 全国塑料标准化技术委员会. 塑料 差示扫描量热法(DSC)第2部分: 玻璃化转变温度的测定: GB/T 19466.2—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
National Technical Committee on Plastics of Standardization Administration of China. Differential scanning calorimetry (DSC) Part 2: Determination of glass transition temperature: GB/T 19466.2—2004[S]. Beijing: China Standards Press, 2004.
- 26 中华人民共和国工业和信息化部. 固体材料原位纳米压痕/划痕测试仪 技术规范: JB/T 12721—2016[S]. 北京: 机械工业出版社, 2016.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Solid materials in-situ nano indentation/scratching tester technical specification: JB/T 12721—2016[S]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2016.
- 27 国家教育委员会. 电子顺磁共振谱方法通则: JY/T 005-1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 3.
State Education Commission. General rules for electron paramagnetic resonance spectroscopy methods: JY/T 005—1996[S]. Beijing: China Standards Press, 1996: 3.
- 28 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 红外光谱分析方法通则: GB/T 6040—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019: 5.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of China. General rules for infrared spectral analysis methods: GB/T 6040—2019 [S]. Beijing: China Standards Press, 2019: 5.
- 29 Luo S L, Swager T M. Chemiresistive sensing with functionalized carbon nanotubes[J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2023, **3**: 73. DOI: 10.1038/s43586-023-00255-6.
- 30 罗曦. WS₂纳米片的制备及其环氧纳米复合材料的性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2021. DOI: 10.27342/d.cnki.gscdu.2021.007664.
LUO Xi. Preparation of WS₂ nanosheets and performance study of epoxy nanocomposites[D]. Chengdu: Sichuan University, 2021. DOI: 10.27342/d.cnki.gscdu.2021.007664.
- 31 Singh M, Roy P K, Arunachalam R. Toughening of epoxy resin using ZnO (1, 4-benzenedicarboxylate)₃ metal-organic frameworks[J]. *RSC Advances*, 2014, **4**(94): 52338-52345.
- 32 段松. 功能化 ZIF-8 改性环氧涂层的制备与性能研究[D]. 自贡: 四川轻化工大学, 2021. DOI: 10.27703/d.cnki.gscgl.2021.000197.
DUAN Song. Preparation and performance study of functionalized ZIF-8 modified epoxy coating[D]. Zigong: Sichuan University of Light Industry and Chemical Technology, 2021. DOI: 10.27703/d.cnki.gscgl.2021.000197.
- 33 Audouin L, Langlois V, Verdu J, *et al.* Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, **29**(3): 569-583. DOI: 10.1007/BF00445968.
- 34 Chen K P, Zhao X L, Zhang F S, *et al.* Influence of gamma irradiation on the molecular dynamics and mechanical properties of epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, **168**: 108940. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108940.
- 35 候金霞, 刘胜凯, 裴晓园, 等. 石墨烯量子点对环氧树脂抗辐照性能的影响[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0076.
HOU Jinxia, LIU Shengkai, PEI Xiaoyuan, *et al.* Effect of graphene quantum dots on the radiation resistance of epoxy resin[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Technology*, 2024, **42**(1): 010205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0076.
- 36 Jeon S, Kim H J, Kim H G, *et al.* Synthesis of graphitic carbon nitride-based nanocomposites and their mechanical properties in epoxy compositions[J]. *RSC Advances*, 2024, **14**(25): 18064-18072.
- 37 Jiang Z Q, Wang C X, Yu L G, *et al.* Tungsten disulfide nanomaterials as lubricant additives: an update[J]. *Friction*, 2025, **13**: 9441156. DOI: 10.26599/frict.2025.9441156.
- 38 张高峰, 陈文新, 邓志强. 纳米 WS₂ 作为润滑油添加剂的分散稳定性及摩擦学性能[J]. *润滑与密封*, 2018, **43**(12): 69-75.
ZHANG Gaofeng, CHEN Wenxin, DENG Zhiqiang. Dispersion stability and tribological properties of nano WS₂ as a lubricant additive[J]. *Lubrication Engineering*, 2018, **43**(12): 69-75.